



18) **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

12) **Offenlegungsschrift**
10) **DE 43 07 204 A 1**

21) Aktenzeichen: P 43 07 204.6
22) Anmeldetag: 8. 3. 93
43) Offenlegungstag: 15. 9. 94

51) Int. Cl. 5:
B 01 J 19/12
B 01 D 53/00
C 02 F 1/32
A 62 D 3/00
// A 61 L 2/10

DE 43 07 204 A 1

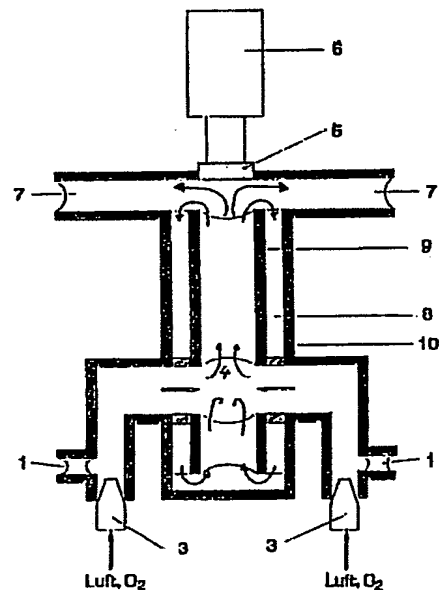
71) Anmelder:
Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, DE

72) Erfinder:
Ziegler, Wolfgang, O-6908 Jena-Winzerla, DE;
Kleinschmidt, Jürgen, O-4850 Weißenfels, DE;
Körner, Ursula, O-6902 Jena-Lobeda, DE; Unkroth,
Angela, O-6902 Jena-Lobeda, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54) Anordnung zur Reinigung von Flüssigkeiten und/oder Gasen

67) Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur Entgiftung von Flüssigkeiten und/oder Gasen, bei der ein Flüssigkeits- und/oder Gasstrom in einem Durchflußreaktor führbar ist, in dessen Innenraum Licht einer UV-Lichtquelle einkoppelbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchflußreaktor für die Medien (Gase, Flüssigkeiten) mit mindestens einem Excimerlaser (6) so verbunden ist, daß Laserlicht über mindestens ein Eintrittsfenster (5) in den Durchflußreaktor und in das Medium einstrahlt. Der Durchflußreaktor ist als Prallstrahlreaktor ausgeführt.



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 07. 94 408 037/48

7/37

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur Reinigung von Flüssigkeiten und/oder Gasen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Die Erfindung wird vorteilhaft dort eingesetzt, wo organische Giftstoffe, die in Flüssigkeiten oder Gasen enthalten sind, zu Kohlendioxid, Wasser und anderen vergleichsweise umweltverträglichen Produkten, z. B. Salzsäure, zersetzt werden sollen.

UV-Strahlung wird schon seit einigen Jahrzehnten zur Entkeimung von Trinkwasser und zur Sterilisierung von speziellen Räumen in Kliniken erfolgreich eingesetzt. Dabei wird das zu entkeimende Wasser üblicherweise mit der UV-Strahlung von Niederdruck-Quecksilber-Dampflampen bestrahlt (z. B.: Prospekt: UV-Entladungsanlagen, WDECO-GmbH, Herford; UviTox, Fa. VitaTec UV-Systeme GmbH, Freigericht).

Seit einigen Jahren werden mittels UV-Strahlen Substanzen, zum Beispiel chloresubstituierte Kohlenwasserstoffe, Tenside, AOX, POX, CSB, Pestizide, Cyanide, erfolgreich oxidativ abgebaut oder ihre Konzentration in Abwässern zumindest stark reduziert. Die Stoffe werden dabei, abhängig von der Ausgangssubstanz zu vergleichsweise harmlosen Produkten wie Kohlendioxid, Wasser, Salzsäure usw., umgewandelt.

Als Strahlungsquellen dienen Quecksilberhochdruck- und Niederdruckentladungslampen (z. B. Prospekte: Ultra-Systems UV-Oxidation, Heidelberg; VitaTec UV-Systeme GmbH, Freigericht).

In sauerstoffhaltigen Medien entsteht dabei als Nebenprodukt Ozon. Ozon ist eine stark oxidierende Substanz. Die oxidierende Wirkung von Ozon wird durch Anwesenheit von UV-Strahlung noch erhöht. Durch UV-Strahlung wird in Wasser gelöstes Ozon mit hoher Quantenausbeute in Hydroxylradikale zerlegt. Die Hydroxylradikale sind bekanntlicherweise die wirkungsvollsten Oxidanten.

Die bekannten Fotoreaktoren auf der Basis von Quecksilberdampflampen haben einige Nachteile:

Die Quecksilberdampflampe selbst oder die strömende Flüssigkeit (bzw. das Gas) sind von einem (meist zylinderförmigen) Mantel aus Quarzglas umgeben. Quarzglas ist UV-durchlässig. Diese Quarzglasröhre muß häufig gereinigt werden, da sich an ihren Wänden oft Schichten ablagern, die die UV-Strahlung absorbieren. Die Wirksamkeit des Fotoreaktors wird stark gemindert.

Die kurzwellige UV-Strahlung bewirkt im Quarzglas die Bildung von Farbzentren. Das Quarzglas verfärbt sich gelb-braun und absorbiert die UV-Strahlung in erhöhtem Maße.

Röhren aus Quarzglas sind teuer und sehr zerbrechlich.

Die beabsichtigten Fotoreaktionen zur Bildung von Ozon aus Luftsauerstoff sowie die Fotoreaktion der organischen Giftstoffe selbst verlaufen nur bei kurzwelliger UV-Stahlung ($\lambda \leq 200$ nm) mit genügend hohen Quantenausbeuten. Gerade in diesem Spektralbereich sind die Intensitäten von Quecksilberdampflampen außerordentlich gering. Ein großer Teil der Strahlungsenergie wird bei höheren Wellenlängen als Wärmestrahlung emittiert. Die Lampen unterliegen Alterungserscheinungen, die ihre Wirkung mindern.

Die Erfindung verfolgt das Ziel, eine Anordnung zur Entgiftung von Flüssigkeiten und Gasen auszugeben, die mit einem hohen Wirkungsgrad, kontinuierlich, zeitlich beständig und vergleichsweise kostengünstig Flüssigkeiten und Gase entgiftet. Im Reaktor sollen Röhren aus Quarzglas wegen ihrer oben genannten Nachteile nicht verwendet werden.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt mit einer Anordnung erfindungsgemäß durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1.

In die Wandung eines rohrförmigen Durchflußreaktors ist mindestens ein Lichteintrittsfenster eingebaut. Ein Excimerlaser ist so vor dem Lichteintrittsfenster angeordnet, daß Laserlicht über mindestens ein Lichteintrittsfenster in den Innenraum des Durchflußreaktors einstrahlt. Die zu reinigenden Medien (Gase, Flüssigkeiten) strömen durch den Durchflußreaktor und werden der Lichtstrahlung ausgesetzt.

Der Durchflußreaktor hat verschiedene Formen, die eine verschieden gründliche und effektive Reinigungswirkung gewährleisten. Im einfachsten Fall ist der Durchflußreaktor ein Rohr, vorzugsweise mit einem verengtem Querschnitt an der Stelle des Lichteintrittsfensters.

Der Durchflußreaktor kann auch als ein T-Stück, ein Kreuz-Stück oder ein Doppelkreuz-Stück ausgebildet sein.

Ein Durchflußreaktor in der Ausbildung als Prallstrahlreaktor gewährleistet für bestimmte Anwendungen die größte Effektivität der Reinigungswirkung.

Der Prallstrahlreaktor besteht aus mindestens zwei Zuleitungen für das zu reinigende Medium, Düsen in weiteren Zuleitungen zum zusätzlichen Einleiten von Reaktionsmedien und/oder Katalysatoren in die Zuleitungen des zu reinigenden Mediums und mindestens einem Abfluß.

Die Austrittsöffnungen der Zuleitungen für das zu reinigende Medium liegen einander so gegenüber, daß die Medienströme aufeinandertreffen. Die Austrittsöffnungen der Zuleitungen münden in ein vorzugsweise rechtwinklig verbundenes Innenrohr ein.

Gegenüber dem mindestens einen Austrittsende des Innenrohres ist mindestens ein Lichteintrittsfenster in der Wandung des Prallstrahlreaktors eingebaut, auf das die Strömung trifft. Vor jedem Lichteintrittsfenster ist außerhalb des Durchflußreaktors ein Excimerlaser angeordnet, dessen Laserlicht den Flüssigkeits- und/oder Gasstrom durch das Lichteintrittsfenster bestrahlt. Der Prallstrahlreaktor ist vorzugsweise so ausgebildet, daß die mindestens zwei Zuleitungen für den Flüssigkeits- und/oder Gasstrom etwa mittig in einem Mantel eines beidseitig offenen Innenrohres enden und dort den Reaktionsraum (4) zur Verwirbelung bilden. An einem Ende des Innenrohres ist in einem Abstand das Lichteintrittsfenster für das Laserlicht gegenüberliegend angeordnet. Das Innenrohr ist von einer Außenwand des Durchflußreaktors so umgeben, daß sich ein Rückströmkanal bildet, in dem der Teil des nicht unmittelbar am Lichteintrittsfenster vorbeiströmenden Stoffgemisches nochmals dem Reaktionsraum zugeführt wird. Die rohrförmigen Querschnitte sind so ausgelegt, daß der teilweiser Strömungsrücklauf vom fensterseitigen Austrittsende des Innenrohres durch den Rückströmkanal zum Reaktionsraum gewährleistet ist. Die Rückführung des weniger intensiv bestrahlten Stoffgemisches gewährleistet einen hohen Grad der Reinigung.

Als UV-Strahlungsquelle kommt ein Multigasexcimerlaser zum Einsatz. Excimerlaser sind gepulste Gaslaser und zeichnen sich durch hohe mittlere Leistungen bei den Wellenlängen $\lambda = 308$ nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm aus. Insbesondere im Bereich $\lambda \leq 200$ nm existieren gegenwärtig keine vergleichbaren intensiven

Strahlungsquellen. Die Excimerlaser emittieren keine zusätzliche Strahlung im IR-Bereich, die zu Erwärmungen und damit zu Energieverlusten führen würde.

Die gerichtete Strahlung des Excimerlasers wird durch ein UV-strahlungsdurchlässiges Fenster (z. B. aus CaF_2 , MgF_2 oder LiF) in den Durchflußreaktor eingekoppelt. Diese Materialien sind auch bei $\lambda \leq 150 \text{ nm}$ noch sehr gut strahlendurchlässig. Ein Fenster ist bei Verschmutzung oder Beschädigung wesentlich leichter zu reinigen oder zu wechseln als die üblichen Quarzröhren.

Der Durchflußreaktor ist aus chemisch resistentem Material (z. B. Kynar) gefertigt. Eine weitere Möglichkeit ist, daß die Innenwandungen eines metallischen Reaktors mit einem Fluorkunststoff (z. B. Teflon) ausgekleidet sind. Diese Kunststoffe sind stabil gegen aggressive Gase (HCl , F_2) und/oder Flüssigkeiten.

Weiterhin zeichnen diese Stoffe sich dadurch aus, daß Schmutzpartikel schlecht auf ihrer Oberfläche haften.

Zur Erhöhung der Effektivität der Zersetzung der Giftstoffe wird Luftsauerstoff oder reiner Sauerstoff mittels Düsen in das zu reinigende Medium eingeblasen und nach dem Prinzip des sogenannten "Prallstrahlreaktors" gut mit vermischt. Die entstehenden Wirbel und Blasen bewirken weiterhin, daß Schichtbildungen auf dem Eintrittsfenster und an den Reaktorwänden vermindert werden. Mit Hilfe der Erfindung ist eine selektive Zersetzung der Verunreinigungen dadurch möglich, daß bestimmte Stoffe durch die Auswahl einer bestimmten Laserwellenlänge oder einer bestimmten Bestrahlungsdauer zersetzt werden. Zur Aktivierung der chemischen Reaktionen wird ein Katalysator in der Reaktionszone des Durchflußreaktors angeordnet, der vorzugsweise aus Eisen, Mangan, Titanoxid und Zusatzstoffen besteht. Katalysatoren können aber auch über die Zuleitungen der Medien kontinuierlich zugegeben werden.

Die Erfindung soll an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 1 Anordnung zum Entgiften von Flüssigkeiten und Gasen

- a) Rohr als Durchflußreaktor
- b) verengtes Rohr als Durchflußreaktor
- c) T-Stück als Durchflußreaktor
- d) Kreuzstück als Durchflußreaktor

Fig. 2 Anordnung zum Entgiften von Flüssigkeiten und Gasen als Prallstrahlreaktor.

Die Anordnung zur Entgiftung von Flüssigkeiten und/oder Gasen besteht gemäß Fig. 1a) aus einem Rohr, das eine Zuleitung 1 und eine Ableitung 7 hat. In den Mantel des Rohres ist ein Lichteintrittsfenster 5 aus CaF_2 eingebaut.

Ein Excimerlaser 6 ist vor dem Lichteintrittsfenster 5 so angeordnet, daß Laserlicht in den Innenraum des Rohres gelangt. Das am Lichteintrittsfenster vorbeiströmende Medium (Flüssigkeiten und /oder Gase) wird intensiv bestrahlt und dadurch entgiftet.

Der Querschnitt des Rohres ist gemäß Fig. 1b) verengt, damit das am Lichteintrittsfenster vorbeiströmende Medium großflächiger am Lichteintrittsfenster 5 vorbeiströmt und in der Reaktionszone 2 intensiver bestrahlt wird.

Gemäß Fig. 1c) ist der Durchflußreaktor als T-Stück aufgebaut. Das T-Stück hat eine Zuleitung 1 am T-Grund und zwei Ableitungen 7 am Topf. Gegenüber dem T-Grund ist am T-Kopf das Lichteintrittsfenster 5

in die Wandung des T-Stückes eingebaut.

Der Flüssigkeits- oder Gasstrom trifft vom T-Grund kommend auf das Lichteintrittsfenster auf. Die Strömung verwirbelt in der Reaktionszone 2 am T-Kopf und verläßt nach der Behandlung mit den UV-Strahlen das T-Stück durch die Ableitungen 7.

Das Doppel-T-Stück gemäß Fig. 1d) hat vier Ableitungen 7. Diese Anordnung gewährleistet durch gleichmäßigere Strömungsverhältnisse eine intensivere Behandlung des zu reinigenden Mediums.

Fig. 2 stellt eine Ausführung eines Prallstrahlreaktors dar und ist als eine spezielle Ausbildung des T-Stückes gemäß Fig. 1c) anzusehen.

Die Anordnung wird für die Verwendung zur Reinigung von Abwasser beschrieben.

Das zu reinigende Abwasser fließt durch mehrere Zuleitungen 1 in den Reaktionsraum 4 des Prallstrahlreaktors hinein. Der Prallstrahlreaktor ist aus dem Fluorkunststoff Kynar gefertigt.

In den Zuleitungen 1 sind Düsen 3 angeordnet, die Luft oder reinen Sauerstoff mit ausreichend hohem Druck in das Abwasser einblasen. Die O_2 -Konzentration im Abwasser wird erhöht und durch die entstehenden Blasen wird eine genügend große Reaktionsoberfläche erzeugt.

Die mit Sauerstoff angereicherten Abwasserströme sind im Reaktionsraum 4 aufeinander gerichtet und verwirbeln intensiv. Der Reaktionsraum 4 wird durch die Eintrittsöffnungen und den mittleren Bereich eines beidseitig offenen, zentrisch gelagerten Innenrohres 9 gebildet. Der Vermischungseffekt wird durch das Aufeinanderprallen der $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - vorvermischten Ströme im Reaktionsraum 4 noch erhöht (Prinzip des Prallstrahlreaktors).

Das Abwasser-Gasgemisch strömt im Innenrohr 9 in Richtung der Ableitungen 7. Auf diesem Weg prallt das Gemisch auf das Lichteintrittsfenster 5 und wird durch Laserstrahlung des außen, vor dem Lichteintrittsfenster 5 angeordneten Excimerlasers intensiv bestrahlt. In den Bereichen hoher Intensität, d. h. nahe der Fensterinnenoberfläche finden die wesentlichen Abbaureaktionen statt. Über die Abflußleitungen 7 verläßt das gereinigte Abwasser den Reaktor. Durch geeignete Dimensionierung der Querschnitte der Zuleitungen 1, des Reaktionsraumes 4, des Rückströmkanals 8, der Außenwand 10 und der Ableitungen 7 und durch Ventile für das zu- bzw. abfließende Abwasser werden geeignete Strömungsverhältnisse so geschaffen, daß die durch Bereiche niedriger Lichtbestrahlungs-Intensität geflossenen Abwasserströme über einen zylindrischringförmigen Rückströmkanal 8, der durch die Innenseite der Außenwand 10 des Prallstrahlreaktors und die Außenseite des Innenrohres 9 gebildet ist, wieder dem Verwirbelungsraum 4 zugeführt, in Richtung Lichteintrittsfenster 5 bewegt und erneut bestrahlt werden.

Bezugszeichenliste

- 1 Zuleitung
- 2 Reaktionszone
- 3 Düsen
- 4 Reaktionsraum
- 5 Lichteintrittsfenster
- 6 Excimerlaser
- 7 Ableitung
- 8 Rückströmkanal
- 9 Innenrohr
- 10 Außenwand

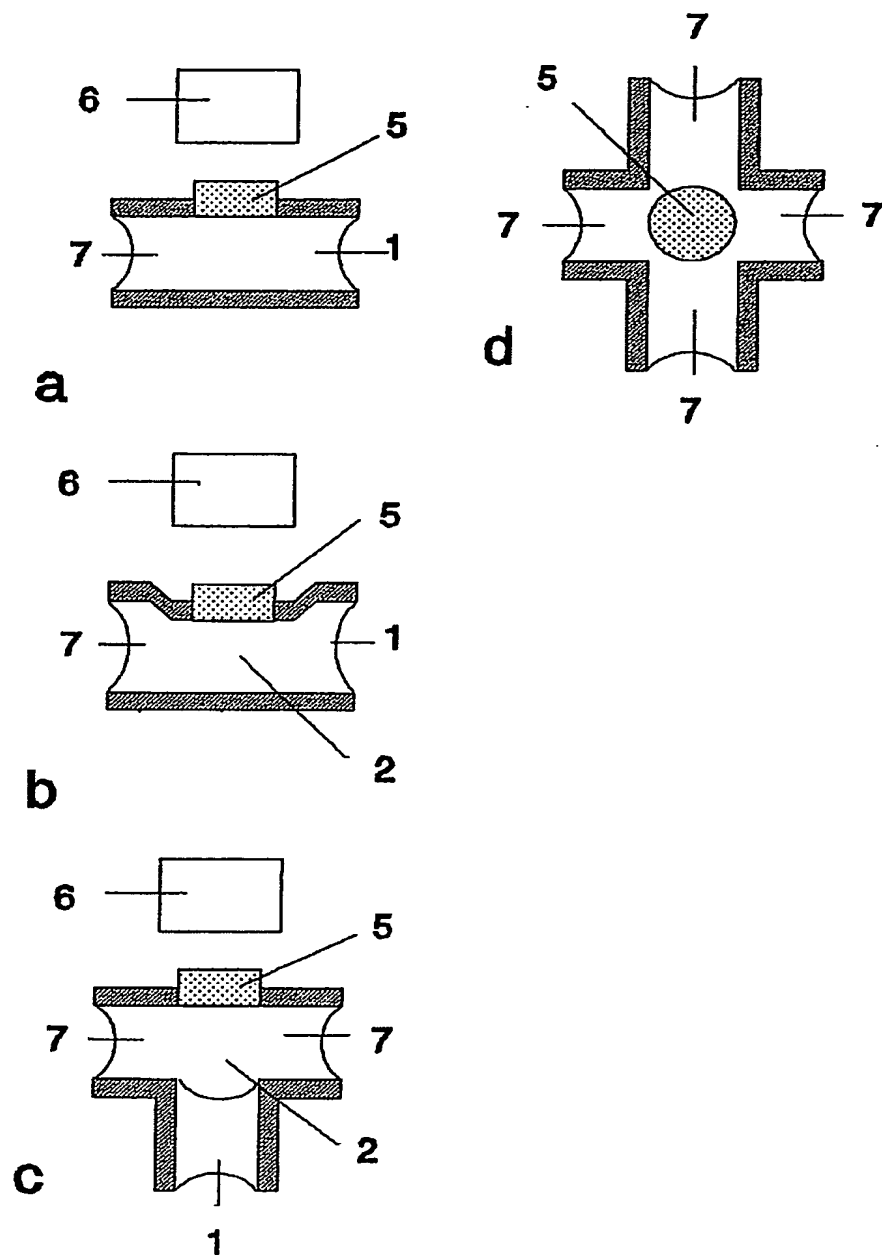
Patentansprüche

1. Anordnung zur Entgiftung von Flüssigkeiten und/oder Gasen, bei der der Flüssigkeits- oder Gasstrom in einem Durchflußreaktor führbar ist, in dessen Innenraum Licht einer UV-Lichtquelle ein-
koppelbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchflußreaktor für die Medien (Gase, Flüssigkeiten) mit mindestens einem Excimerlaser (6) so verbunden ist, daß Laserlicht über mindestens ein
Lichteintrittsfenster (5) in die im Durchflußreaktor strömenden Flüssigkeiten und/oder Gase einstrahlt.
2. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchflußreaktor ein Durchflußrohr, vorzugsweise mit einem verengtem Querschnitt im Bereich des Lichteintrittsfensters (5) ist.
3. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchflußreaktor ein T-Stück oder davon entsprechend gebildete Vielfache, zum Beispiel ein Kreuz-Stück oder Doppelkreuz-Stück, ist.
4. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Durchflußreaktor ein Prallstrahlreaktor ist.
5. Anordnung nach einem der Ansprüche von 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchflußreaktor mit resistentem Material, vorzugsweise aus Edelstahl oder aus Kynar hergestellt oder damit ausgekleidet ist.
6. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Eintrittsfenster (5) aus einem UV-durchlässigem Material, vorzugsweise aus CaF_2 , MgF_2 oder LiF_2 hergestellt ist.
7. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aktivierung der chemischen Reaktionen ein Katalysator in der Reaktionszone (2) des Durchflußreaktors angeordnet ist, der vorzugsweise aus Eisen, Mangan, Titanoxid und Zusatzstoffen besteht.
8. Anordnung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Prallstrahlreaktor aus mindestens zwei Zuleitungen (1) für das zu reinigende Medium, Düsen (3) in weiteren Zuleitungen zum zusätzlichen Einleiten von Reaktionsmedien und/oder Katalysatoren und mindestens einem Abfluß (7) besteht, wobei die Austrittsöffnungen der Zuleitungen (1) einander gegenüberliegend sind, die Austrittsöffnungen der Zuleitungen in ein Innenrohr (9) einmünden und dieser Bereich einen Reaktionsraum (4) zur Verwirbelung bildet, gegenüber dem mindestens einem Austrittsende des Innenrohres (9) mindestens ein Lichteintrittsfenster (5) in der Wandung des Prallstrahlreaktors eingebaut ist und vor jedem Lichteintrittsfenster (5), außerhalb des Durchflußreaktors, ein Excimerlaser (6) angeordnet ist.
9. Anordnung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens zwei Zuleitungen (1) etwa mittig in einem Mantel eines beidseitig offenen Innenrohres (9) enden und dort den Reaktionsraum (4) zur Verwirbelung bilden, an einem Ende des Innenrohres (8) in einem Abstand das Lichteintrittsfenster (5) gegenüberliegend angeordnet ist, das Innenrohr (9) von einer Außenwand (10) des Durchflußreaktors so umgeben ist, daß sich ein

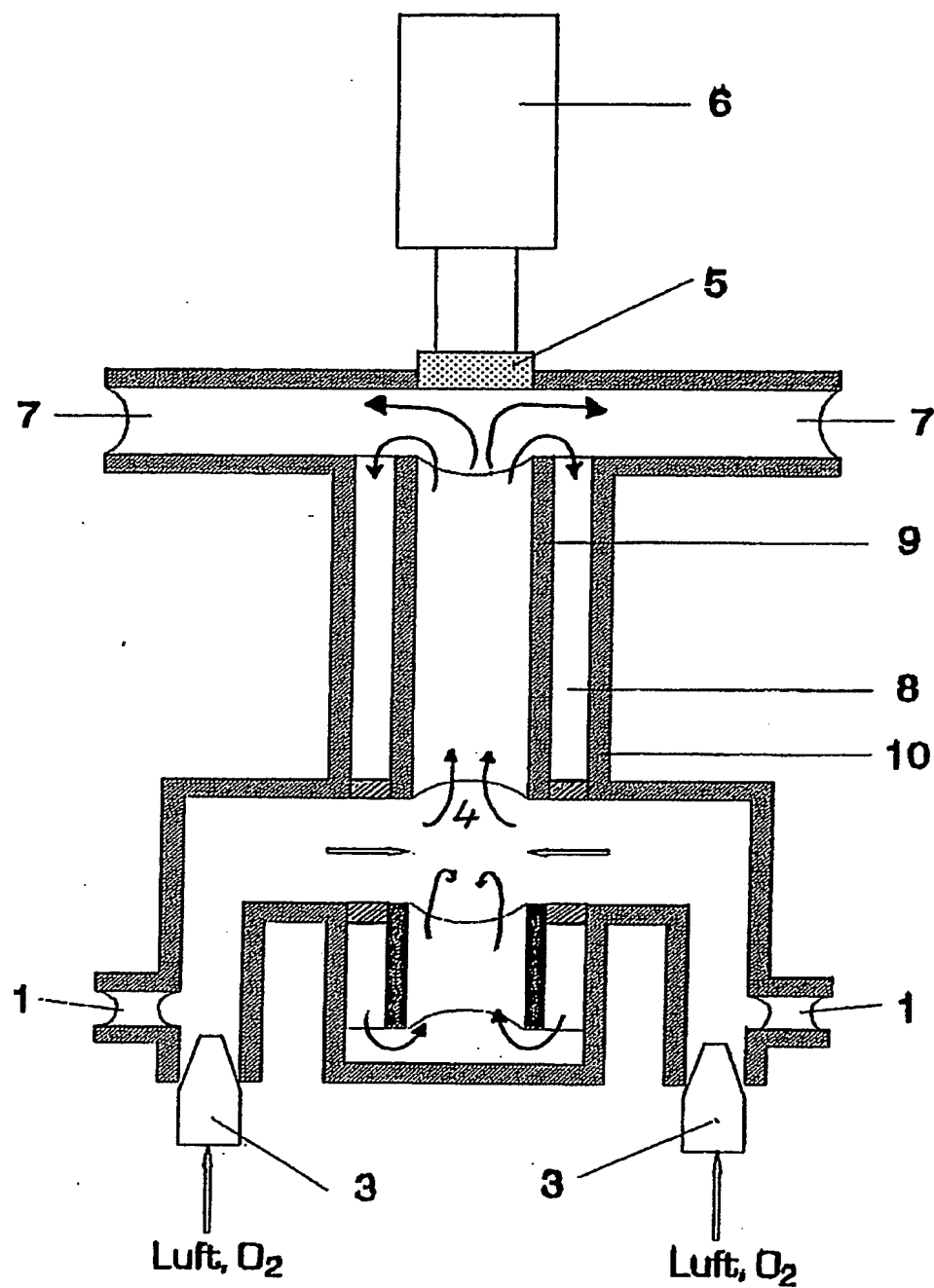
Rückströmkanal (8) bildet, wobei die rohrförmigen Querschnitte so ausgelegt sind, daß ein teilweiser Strömungsrücklauf vom fensterseitigen Austrittsende des Innenrohres (9) durch den Rückströmkanal (8) zum Reaktionsraum (4) gewährleistet ist.

10. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionszone (2) des Durchflußreaktors ein Katalysator angeordnet ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



Figur 1



Figur 2